

544, 785

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. August 2004 (26.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/072307 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C14C 9/02

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000706

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Januar 2004 (28.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 06 748.5 17. Februar 2003 (17.02.2003) DE
103 32 991.9 18. Juli 2003 (18.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUNKWITZ, Ralph [DE/DE]; Bergsteinstrasse 2, 67434 Neustadt (DE).
DANISCH, Peter [DE/DE]; An der Mittagsweide 123, 67065 Ludwigshafen (DE).
RÄDLER, Thorsten [DE/DE]; Georg-Büchner-Str.31, 67061 Ludwigshafen (DE).
JANSON, Werner [DE/DE]; Im Nonnengarten 49, 67098 Bad Dürkheim (DE).
SÄTLER, Friedrich [DE/DE]; Bergstrasse 3, 55234 Monzenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR HYDROPHOBING LEATHER AND FURSKINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDROPHOBIERUNG VON LEDER UND PELZFELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for hydrophobing leather and furskins, said method being characterised in that the leather or fur skin is treated before, during or after the retanning process, with at least one formulation containing between 1 and 30 wt. %, in relation to the formulation, of a mixture of polysiloxanes containing between 10 and 90 wt. %, in relation to the mixture, of at least one polysiloxane containing carboxyl groups, between 90 and 10 wt. %, in relation to the mixture, of at least one polysiloxane free of carboxyl groups, and between 3 and 25 wt. %, in relation to the formulation, of at least one emulsifier.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, dass man Leder oder Pelzfelle vor, während oder nach der Nachgerbung mit einer oder mehreren Formulierungen behandelt, enthaltend 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxyl-gruppen-haltigen Polysiloxanen, 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxyl-gruppen-freien Polysiloxanen, und 3 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Emulgators.

WO 2004/072307 A1

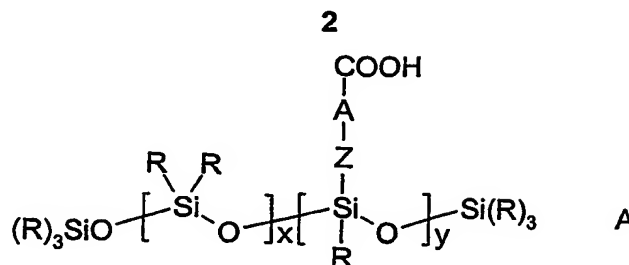
Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, dass man Leder oder Pelzfelle vor, während oder nach der Nachgerbung mit einer oder mehreren Formulierungen behandelt, enthaltend 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend
- 10 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,
- 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,
- 15 und 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Emulgators.

- Aus EP 0 213 480 B ist ein Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen bekannt, bei dem man eine wässrige Emulsion eines Silikonöls oder ein wasserfreies Gemisch aus einem Silikonöl und eines Alkanolaminsalzes einer Aminosäure vor, während oder nach der Nachgerbung auf Leder oder Pelze einwirken lässt. Als Polysiloxane sind beispielsweise genannt: Dimethylpolysiloxan, bei dem 3 % der Methylgruppen durch Mercaptopropyl ersetzt sind (Beispiele 1 bis 7), Dimethylpolysiloxan mit einer
- 20 Viskosität von 80 bis 110 mPa·s, Phenylmethylpolysiloxane mit einer Viskosität von 85 bis 120 mPa·s, sowie Dimethylpolysiloxane mit durchschnittlich 2 bis 10 Carboxylgruppen pro Molekül. Die Gebrauchseigenschaften derartiger Hydrophobierzubereitungen lassen sich jedoch noch verbessern. Auch lassen sich die mit Hilfe der offenbarten Polysiloxane hergestellten Leder in einigen Fällen noch hinsichtlich ihrer Gebrauchseigenschaften verbessern.
- 30

- Aus WO 95/22627 ist ein Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen unter Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen in wässriger Emulsion bekannt, bei denen kammartig verzweigte Polysiloxane eingesetzt werden, welche die
- 35 Formel A haben können:



Dabei können die Struktureinheiten beispielsweise statistisch verteilt sein. Die Variablen sind wie folgt definiert:

5

R ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Mono- oder Di-C₁-C₄-Amino, Chlor oder Fluor, wobei an den Kettenenden jeweils auch ein Rest R für die Gruppierung Z-A-COOH stehen kann;

10 A ist eine lineare oder verzweigte C₅-C₂₅-Alkylengruppe,
Z ist eine direkte Bindung, ein Sauerstoffatom oder eine Amino- Carbonyl-, Amido-
oder Estergruppe.

15 Pro Molekül sind im Durchschnitt vorzugsweise 2,5 bis 15 Carboxylgruppen vorhanden (Seite 4, Zeile 17).

Mit Hilfe derartiger kammartiger Polysiloxane behandelte Leder und Pelzfelle weisen im Allgemeinen eine sehr gute Hydrophobie auf.

20 Aus WO 98/04748 ist ein Verfahren zum Nachgerben von mit polymeren Gerbstoffen und gegebenenfalls Aldehydgerbstoffen hergestellten Ledern bekannt, die mit Polymergerbstoffen und mit kammartigen Polysiloxanen der oben bezeichneten Formel A behandelt werden.

25 Aus EP-A 1 087 021 ist bekannt, dass Lederbehandlungsmittel, enthaltend eine Kombination aus einem mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen an α,ω -Position substituierte Polysiloxane, wobei die Carboxylgruppen des Polysiloxans in neutralisierter Form vorliegen, mit bestimmten amphiphilen Polymeren, einem Emulgator und einem Öl oder Wachs, als Lederbehandlungsmittel geeignet sind. Mit Hilfe der
30 offenbarten Kombinationsprodukte wurden volle und weiche Leder hergestellt, die gut waschbar waren.

Es wird jedoch beobachtet, dass nach den vorstehend zitierten Schriften erhaltene Leder und Pelzfelle in vielen Fällen eine unerwünscht unegale Färbung aufweisen. Außerdem ist der hohe Preis der kammartig verzweigten Polysiloxane als nachteilig zu betrachten.

35 Außerdem ist der hohe Preis der kammartig verzweigten Polysiloxane als nachteilig zu betrachten.

- Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen bereitzustellen, welches die oben aufgeführten Nachteile nicht aufweist. Weiterhin bestand die Aufgabe, Leder mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, neue Formulierungen mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereit zu stellen.

Demgemäß wurde eingangs definiertes Verfahren gefunden. Erfindungsgemäß behandelt man Leder vor, während oder nach der Nachgerbung mit einer Formulierung.

- 10 Mindestens eine im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierung enthält 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20, besonders bevorzugt 7 bis 12,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formulierung, eines Gemisches aus zwei oder mehr Polysiloxanen.
- 15 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, der in mindestens einer Formulierung enthaltenen Polysiloxane sind Carboxylgruppen-haltige Polysiloxane.

- In einer Ausführungsform handelt es sich bei Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche, die Strukturelemente der Formeln I und II und optional Strukturelemente III a und/oder III b enthalten.

- Die oben bezeichneten Strukturelemente sind jeweils so angeordnet, dass Si-O-Si-O-Ketten gebildet werden. Die Bildung von Si-Si-Gruppen ist theoretisch möglich, spielt aber in den meisten Fällen eine untergeordnete Rolle.

- 25 In den Formeln I, II, III a und III b sind die Variablen wie folgt definiert:

- R¹ ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff,
- 30 Hydroxyl,
C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; insbesondere Methyl;
C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 35 C₁-C₄-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy;
Amino,
Mono-C₁-C₄-Alkylamino, beispielsweise -NHCH₃, -NHC₂H₅, -NH(CH₂)₂CH₃,
40 -NH(CH₂)₃CH₃, -NH-CH(CH₃)₂, NHC(CH₃)₃;

Di-C₁-C₄-Alkylamino, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, -N(CH₃)(C₂H₅), -N[(CH₂)₂CH₃]₂,
 -N(CH₃)CH(CH₃)₂,
 oder Z¹-A¹-COOH.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle R¹ gleich und jeweils Methyl.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind die Strukturelemente I jeweils gleich, wobei in I jeweils ein R¹ gleich Methyl und das andere R¹ Phenyl ist.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Strukturelemente der Formel III a ausgewählt aus den folgenden Gruppen: Si(CH₃)₃, Si(CH₃)₂C₆H₅, Si(CH₃)₂OH, Si(CH₃)C₆H₅OH.

- 15 A¹ gleich oder verschieden und lineares oder verzweigtes C₅-C₂₅-Alkylen, unsubstituiert oder substituiert mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, beispielsweise -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, -(CH₂)₁₄-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-; -CH(C₆H₅)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-; vorzugsweise -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-,
 20 -(CH₂)₁₂-;
 wobei C₅-C₂₅-Alkylen durch 1 bis 8 nicht direkt miteinander verbundene O-Atome unterbrochen sein kann.

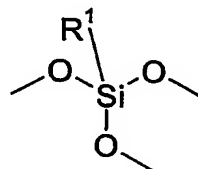
Z¹ bedeutet

- 25 eine direkte Bindung,
 Sauerstoff
 Aminogruppe der Formel -NR²-
 Carbonylgruppe,
 Amidogruppe der Formel -NR²-CO- oder -CO-NR²- oder
 30 Estergruppe der Formel CO-O oder O-CO;

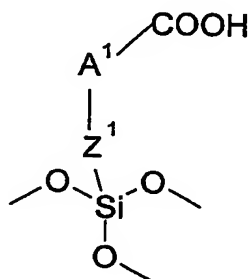
R² ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander gewählt aus Wasserstoff,

- 35 C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

- Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formeln I, II sowie optional III a und/oder III b enthalten, können linear aufgebaut sein oder cyclische oder verzweigte Struktur haben. Verzweigte Polysiloxane, welche die Strukturelemente I, II sowie optional III a und/oder III b enthalten, enthalten im Allgemeinen zusätzlich Strukturelemente beispielsweise der Formel IV a oder IV b
- 40



IV a



IV b

5 in denen die Variablen wie oben stehend definiert sind. Cyclische unverzweigte Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formel I, II enthalten, enthalten üblicherweise keine Strukturelemente der Formeln III a und III b.

10 Die Strukturelemente I, II, optional IV a und IV b können alternierend, blockweise und bevorzugt statistisch in Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanmolekülen verteilt sein.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten Carboxylgruppen-haltige Polysiloxane im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 25, besonders bevorzugt im Mittel 2,5 bis 15 Carboxylgruppen pro Molekül.

15 Üblicherweise liegt das Molekulargewicht M_w der erfindungsgemäß eingesetzten Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxane mit den Strukturelementen I, II, optional III a, III b, IV a und IV b im Bereich von 5000 g bis 150.000 g/mol, bevorzugt 10000 bis 100.000 g/mol.

20 Die Molekulargewichtsbestimmung kann durch dem Fachmann bekannte Methoden durchgeführt werden, beispielsweise durch Lichtstreuungsmethoden oder Viskositätsbestimmungen.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle oder zumindest ein gewisser Anteil, beispielsweise ein Drittel oder die Hälfte, der Carboxylgruppen in den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen neutralisiert. Zur Neutralisation eignen sich beispielsweise basische Salze wie Hydroxide oder Carbonate der Alkalimetalle wie beispielsweise Na oder K. Zur Neutralisation eignen sich weiterhin Ammoniak, Alkylamine wie beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Ethylendiamin, Alkanolamine wie beispielsweise Ethanol-

30

amin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-Ethanolamin, N-Methyldiethanolamin oder N-(n-Butyl)-diethanolamin.

5 Die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische enthalten beispielsweise 10 bis 90 Gew.-% Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 50 Gew.-% Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan.

10 Die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische enthalten weiterhin Polysiloxane, die keine Carboxylgruppen enthalten. Derartige Polysiloxane enthalten im Allgemeinen Strukturelemente der oben bezeichneten Formeln I, optional III a, III b und IV a, wobei die Variablen wie oben stehend definiert sind, aber R^1 nicht gleich $Z^1 - A^1 - COOH$ ist. Bevorzugt sind erfindungsgemäß eingesetzte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der oben bezeichneten Formeln I, optional III a, III b und IV a auf-

15 Besonders bevorzugt eingesetzte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane sind Poly(dimethyl)siloxane und Poly(phenylmethyl)siloxane.

20 Carboxylgruppen-freie Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formeln I sowie optional III a, III b und IV a enthalten, können linear aufgebaut sein oder cyclische oder verzweigte Struktur haben. Verzweigte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane, welche die Strukturelemente I sowie optional III a und/oder III b enthalten, enthalten im Allgemeinen zusätzlich Strukturelemente beispielsweise der Formel IV a. Cyclische unverzweigte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formel I enthalten, enthalten üblicherweise keine Strukturelemente der Formeln III a und III b.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle R^1 in Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen gleich und jeweils Methyl.

30 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind die Strukturelemente I in Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen jeweils gleich, wobei in I jeweils ein R^1 gleich Methyl und das andere R^1 Phenyl ist.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Strukturelemente der Formel III a in Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen ausgewählt aus den folgenden Gruppen: $Si(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_2C_6H_5$, $Si(CH_3)_2OH$, $Si(CH_3)C_6H_5OH$.

Üblicherweise liegt das Molekulargewicht M_w der erfindungsgemäß eingesetzten Carboxylgruppen-freien Polysiloxane mit den Strukturelementen I, II, optional III a, III b und IV a im Bereich von 500 g bis 150.000 g/mol, bevorzugt bis 10.000 g/mol.

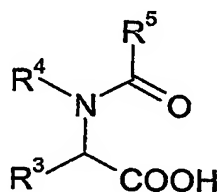
- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Carboxylgruppen-haltiges und Carboxylgruppen-freies Polysiloxan so aus, dass das Molekulargewicht des Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxans höher ist als das Molekulargewicht des Carboxylgruppen-freien Polysiloxans.
- 10 Die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische enthalten beispielsweise 10 bis 90 Gew.-% Carboxylgruppen-freies Polysiloxan, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 50 Gew.-% Carboxylgruppen-freies Polysiloxan.

- 15 Die erfindungsgemäß eingesetzten Formulierungen enthalten einen oder mehrere Emulgatoren. Bezogen auf die Formulierung, sind beispielsweise 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

- 20 Als Emulgatoren können im Prinzip alle in wässrigen Systemen oberflächenaktiven Verbindungen eingesetzt werden, die nichtionischer, anionischer, kationischer oder auch zwitterionischer Natur sein können.

Besonders gut geeignete Emulgatoren sind N-acylierte Aminosäurederivate beispielsweise der Formel V

25



V

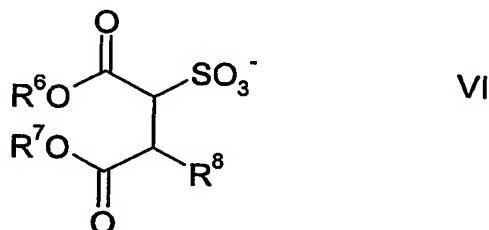
in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- 30 R^3 Wasserstoff,
 C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, insbesondere Methyl;
 C_6 - C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl,
 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und
 35 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

R⁴ C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; insbesondere Methyl;

- Die Gruppe CO-R⁵ ist üblicherweise von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren abgeleitet. Unter gesättigten Fettsäuren sind Carbonsäuren mit C₉-C₂₀-Alkyl-gruppen zu verstehen, die linear linear oder verzweigt sein können, substituiert oder unsubstituiert. R⁵ kann beispielsweise sein: n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl.
- 10 CO-R⁵ kann von einer ungesättigten Fettsäure mit 9 bis 20 C-Atomen und einer bis 5 C-C-Doppelbindungen abgeleitet sein, wobei die C-C-Doppelbindungen beispielsweise isoliert oder allylisch sein können, beispielsweise der Acylrest der Linolsäure, der Linolensäure, und ganz besonders bevorzugt der Ölsäure.
- 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle oder zumindest ein gewisser Anteil, beispielsweise ein Drittel oder die Hälfte, der Carboxylgruppen in als Emulgatoren eingesetzten N-acylierten Aminosäurederivaten neutralisiert. Zur Neutralisation eignen sich beispielsweise basische Salze wie Hydroxide oder Carbonate der Alkalimetalle wie beispielsweise Na oder K. Zur Neutralisation eignen sich weiterhin
- 20 Ammoniak, Alkylamine wie beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Ethylendiamin, und ganz besonders Alkanolamine wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-Ethanolamin, N-Methyldiethanolamin oder N-(n-Butyl)-diethanolamin.
- 25 Als beispielhafte Vertreter für Verbindungen der Formel V seien N-Oleylsarcosin, N-Stearylsarcosin, N-Lauroylsarcosin und N-Isononanoylsarcosin sowie die jeweiligen Ethanolammoniumsalze, Diethanolammoniumsalze sowie N-Methyldiethanolammoniumsalze genannt.
- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Schwefel-haltigen Emulgator ein.
- Als Schwefel-haltige Emulgatoren können im Prinzip alle in wässrigen Systemen oberflächenaktiven Schwefel-haltigen Verbindungen eingesetzt werden, die nichtionischer,
- 35 anionischer, kationischer oder auch zwitterionischer Natur sein können.

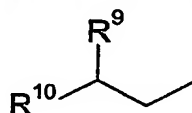
Besonders gut geeignet sind Verbindungen der Formel VI



5 in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R^6, R^7 gleich oder vorzugsweise verschieden und gewählt aus Wasserstoff,

10 C_1 - C_{30} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl, bevorzugt in β -Stellung verzweigte Reste der Formel VI a



15

$(CH_2CH_2O)_x-O-R$ oder $[CH(CH_3)CH_2O]_x-O-R$, wobei x eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 ist,

20

C_6 - C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

25 R^8

ist gewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl und insbesondere Wasserstoff;

5 R^9, R^{10} gleich oder vorzugsweise verschieden und gewählt aus C_1 - C_{27} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl;

10 wobei die Summe der C-Atome von R^9 und R^{10} maximal 30 beträgt.

Vorzugsweise hat R^9 zwei C-Atome mehr als R^{10} ; bevorzugt sind beispielsweise die Kombinationen

15 $R^9 = n$ -Undecyl und $R^{10} = n$ -Nonyl,
 $R^9 = n$ -Dodecyl und $R^{10} = n$ -Decyl,
 $R^9 = n$ -Tridecyl und $R^{10} = n$ -Undecyl,
 $R^9 = n$ -Tetradecyl und $R^{10} = n$ -Dodecyl,
 $R^9 = n$ -Pentadecyl und $R^{10} = n$ -Tridecyl,

20 R^{11} ist gewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl, ortho-Tolyl, meta-Tolyl, para-Tolyl und insbesondere Wasserstoff.

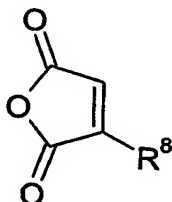
25 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist genau einer der Reste R^6 und R^7 Wasserstoff und der andere Rest gewählt aus C_1 - C_{30} -Alkyl.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man ein Gemisch von mehreren Schwefel-haltigen Verbindungen beispielsweise der Formel VI, die sich beispielsweise dadurch unterscheiden können, dass in der ersten Verbindung der Formel VI R^6 gleich Wasserstoff und R^7 aus C_1 - C_{30} -Alkyl gewählt wird und in der zweiten R^6 gleich Wasserstoff und R^7 aus C_1 - C_{30} -Alkyl gewählt wird.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle oder zumindest ein gewisser Anteil, beispielsweise ein Drittel oder die Hälfte, der Sulfonylgruppen in als Emulgatoren eingesetzten Schwefel-haltigen Verbindungen neutralisiert. Zur Neutralisation eignen sich beispielsweise basische Salze wie Hydroxide oder Carbonate der Alkalimetalle wie beispielsweise Na oder K. Zur Neutralisation eignen sich weiterhin Ammoniak, Alkylamine wie beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Ethylendiamin, und ganz besonders Alkanol-

amine wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-Ethanolamin, N-Methyldiethanolamin oder N-(n-Butyl)-diethanolamin.

- Die Herstellung von Verbindungen der Formel VI ist an sich bekannt und in
5 WO 01/68584 beschrieben. Sie gelingt beispielsweise durch einfache oder doppelte Veresterung von Dicarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel VII

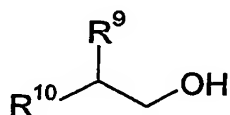


VII

- 10 mit entsprechenden Alkoholen, die nicht rein vorliegen müssen, gefolgt von einer Umsetzung mit Disulfit.

- Man kann anstatt reiner Schwefel-haltiger Verbindungen, beispielsweise Schwefel-haltiger Verbindungen der Formel V, Gemische von verschiedenen Schwefel-haltigen
15 Verbindungen verwenden. Beispielsweise ist es möglich, zur Veresterung das als Oxoöl 135 oder Oxodicköl 135 (WO 01/68584) bekannte Gemisch einzusetzen.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierungen bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%,
20 bezogen auf Formulierung, mindestens eines Alkohols der Formel VII



VIII

- 25 enthalten, wobei in Formel VII die Variablen R⁹ und R¹⁰ wie oben stehend definiert sind.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierungen bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Formulierung, mindestens einer Verbindung der Formel VIII enthalten.
30

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierungen bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% Mischungen enthalten, die mindestens einen Alkohol der

allgemeinen Formel VIII umfassen; beispielhaft für derartige Mischungen sei Oxoöl 135 und Oxoöl 13 genannt.

5 Vorzugsweise ist die bzw. sind die erfindungsgemäß eingesetzten Formulierungen wässrig.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält mindestens eine erfindungsgemäß eingesetzte Formulierung mindestens eine weitere hydrophobe Verbindung. Bei mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung handelt es sich dabei um eine Verbindung auf Kohlenstoffbasis, beispielsweise natürliches oder synthetisches Wachs, natives oder synthetisches Öl oder natives oder synthetisches Fett.

15 Als Beispiele für natürliche Wachse seien Bienenwachs, Korkwachs, Montanwachse oder Carnaubawachs genannt.

20 Als Beispiele für synthetische Wachse seien Polyethylenwachse oder Ethylencopolymerwachse genannt, wie sie beispielsweise durch radikalische Polymerisation von Ethylen oder radikalische Copolymerisation von Ethylen mit beispielsweise (Meth)acrylsäure oder durch Ziegler-Natta-Katalyse erhältlich sind. Weiterhin seien Polyisobutylenwachse genannt. Weiterhin seien Paraffingemische genannt; darunter sind Gemische von Kohlenwasserstoffen zu verstehen, die 12 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen und üblicherweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 25 bis 45 °C aufweisen. Derartige Paraffingemische können beispielsweise in Raffinerien oder Crackern anfallen und sind dem Fachmann als Paraffingatsch und Sasolwachse bekannt. Ein
25 weiteres Beispiel für synthetische Wachse sind Montanesterwachse.

30 Als Beispiele für natürliche Öle seien bei Zimmertemperatur flüssige Triglyceride genannt, beispielsweise Fischöl, Rinderklauenöl, Olivenöl, Baumwollsamensöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl und Erdnussöl genannt.

Als Beispiele für synthetische Öle seien Weißöl, Paraffinöl, funktionalisierte Paraffine wie beispielsweise chlorierte oder sulfochlorierte Paraffine oder auch Polyalkylenglykole wie beispielsweise Polyethylenglykol genannt.

35 Als Beispiele für natürliche Fette seien bei Zimmertemperatur feste native Triglyceride genannt wie beispielsweise Lanolin, Schellackwachs sowie deren Gemische.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der weiteren hydrophoben Verbindung um mindestens ein natives Triglycerid.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man eine Kombination aus mindestens einem bei Zimmertemperatur festen oder flüssigen nativen Triglycerid sowie einem Paraffingemisch mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 25 bis 40°C ein. Das Mengenverhältnis ist an sich unkritisch, geeignet sind Gewichtsverhältnisse natives Triglycerid : Paraffingemisch im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10.

Erfindungsgemäß kann man etwa 10 bis 70, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% einer oder mehrerer weiterer hydrophober Verbindungen, bezogen auf die Formulierung, einsetzen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelt man Leder oder Pelzfelle in einer Flotte vor, während oder nach der Nachgerbung mit den erfindungsgemäß eingesetzten Formulierungen. Die erfindungsgemäße Behandlung kann einmal oder wiederholt durchgeführt werden. Die zu behandelnden Leder können nach beliebigen Methoden hergestellt worden sein, beispielsweise durch Mineralgerbung, insbesondere Chromgerbung, oder durch Polymergerbung, Gerbung mit Syntanen, Harzgerbung, Gerbung mit vegetabilen Gerbstoffen oder auch Gerbung mit Kombinationen aus den vorgenannten Gerbstoffen.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung in einer oder mehreren Portionen zu dem zu behandelnden Leder oder den zu behandelnden Pelzen gegeben. Diese Zugabe kann in einer wässrigen Flotte geschehen. Vorzugsweise kann die Flottenlänge 50 bis 2000 Gew.-%, bevorzugt 100 bis 400 Gew.-% betragen, bezogen auf das Falzgewicht der Leder bzw. das Nassgewicht der Pelzfelle.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt man die Komponenten Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan, Carboxylgruppen-freies Polysiloxan und Emulgator getrennt zu Leder und/oder Leder und Flotte und stellt die erfindungsgemäße Formulierung *in situ* her.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt man im Allgemeinen so durch, dass man das zu behandelnde Leder bzw. die zu behandelnden Pelzfelle in geeigneten Gefäßen, beispielsweise in Fässern, insbesondere in drehbaren Fässern mit Einbauten, walkt. Auch andere dem Fachmann bekannte Methoden zur Durchmischung sind möglich.

5

Als Temperatur für das erfindungsgemäße Verfahren kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 65°C, bevorzugt 30 bis 60°C wählen.

10

Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Allgemeinen unkritisch. Bevorzugt arbeitet man bei Normaldruck (1 atm), man kann aber auch bei verringertem Druck wie beispielsweise 0,5 bis 0,99 atm oder bei erhöhtem Druck wie beispielsweise 1,01 bis 2 atm arbeiten.

15

Als pH-Wert kann man zu Beginn der erfindungsgemäßen Behandlung pH-Werte im Bereich von 4 bis 8, bevorzugt 4,5 bis 8 einstellen. Am Ende der erfindungsgemäßen Behandlung kann man den pH-Wert durch Zugabe einer Säure, beispielsweise Ameisensäure, auf einen pH-Wert von 3 bis 5 absenken.

20

Die erfindungsgemäße Behandlung ist im Allgemeinen nach einer Zeit von 20 Minuten bis 24 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 12 Stunden, beendet. Wenn man die Behandlung wiederhol durchführt, so spricht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung von erfindungsgemäßen Behandlungsschritten.

25

Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten Formulierung kann 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-% betragen, bezogen auf das Falzgewicht der zu behandelnden Leder bzw. das Nassgewicht der zu behandelnden Pelze.

30

Während der erfindungsgemäßen Behandlung kann man der Flotte übliche Lederfarbstoffe zusetzen. Beispielhaft seien saure, substantive oder basische Anilinfarbstoffe in Betracht, die in gerbereiüblichen Mengen eingesetzt werden können.

35

Wünscht man die erfindungsgemäße Behandlung während der Nachgerbung durchzuführen, so kann man mit beliebigen in der Gerberei üblichen Gerbstoffen, beispielsweise Mineralgerbstoffen, insbesondere Chromgerbstoffen, oder Polymergerbstoffen, Syntanen, Harzgerbstoffen, vegetabilen Gerbstoffen oder Kombinationen aus den vorgenannten Gerbstoffen

40

Während der erfindungsgemäßen Behandlung kann man organische Lösemittel wie beispielsweise Alkohole zusetzen. Vorzugsweise arbeitet man jedoch ohne Zusatz von organischen Lösemitteln.

Die erfindungsgemäße Behandlung kann durch eine Nachbehandlung mit in der Gerberei üblichen Gerbstoffen, beispielsweise Mineralgerbstoffen, insbesondere Chromgerbstoffen, oder mit Polymergerbstoffen, Syntanen, Harzgerbstoffen, vegetabilen Gerbstoffen oder Kombinationen aus den vorgenannten Gerbstoffen ergänzt werden.

5

Im Anschluss an die erfindungsgemäße Behandlung kann man die erfindungsgemäß erhaltenen Leder bzw. Pelzfelle wie gerbereitechnisch üblich aufarbeiten.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Leder zeichnen sich durch sehr gute Gebrauchseigenschaften aus, beispielsweise durch sehr gute Hydrophobie, sehr guten Griff und hervorragend egale Färbung.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Bekleidungsstücken, beispielsweise Jacken, Mänteln, Schuhen und insbesondere Stiefeln. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Möbeln und Möbelteilen, beispielsweise Ledersofas, Ledersesseln, Armlehnen für Stühle, Sessel oder Sofas oder Bänke. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Autoteilen, beispielsweise Autositzen, Teilen von Armaturenbrettern und Innenverkleidungsteilen, beispielsweise in Autotüren.

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pelzfelle, behandelt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formulierungen, enthaltend

1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend

30

10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,

90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,

35

sowie 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Emulgators.

40

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Formulierungen um solche Formulierungen, die dadurch gekennzeichnet

net sind, dass es sich bei den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche Polysiloxane handelt, welche die Strukturelemente der Formeln I, II und optional III a und III b enthalten.

- 5 Die Strukturelemente der Formeln I, II, III a und III b sind wie oben stehend definiert.

Die in erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltenen Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxane können weiterhin Strukturelemente der allgemeinen Formeln IV a und IV b enthalten.

10

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltenen Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen um solche Polysiloxane, die im Allgemeinen Strukturelemente der oben bezeichneten Formeln I enthalten sowie optional III a, III b und IV a, wobei die Variablen wie
15 oben stehend definiert sind. Bevorzugte in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltene Carboxylgruppen-freien Polysiloxane sind aus Strukturelementen der oben bezeichneten Formeln I enthalten sowie optional III a, III b und/oder IV a aufgebaut.

- 20 Als Emulgatoren in den erfindungsgemäßen Formulierungen können im Prinzip alle in wässrigen Systemen oberflächenaktiven Verbindungen genannt werden, die nichtionischer, anionischer, kationischer oder auch zwitterionischer Natur sein können.

- Besonders gut geeignete Emulgatoren sind N-acylierte Aminosäurederivate beispielsweise der Formel V, in denen die Variablen wie oben stehend definiert sind.
25

Andere gut geeignete Emulgatoren sind Schwefel-haltige Emulgatoren.

- Als Schwefel-haltige Emulgatoren in den erfindungsgemäßen Formulierungen können im Prinzip alle Schwefel-haltigen in wässrigen Systemen oberflächenaktiven Verbindungen genannt werden, die nichtionischer, anionischer, kationischer oder auch zwitterionischer Natur sein können.
30

- Besonders gut geeignete Emulgatoren sind Schwefel-haltige Verbindungen beispielsweise der Formel VI, in denen die Variablen wie oben stehend definiert sind.
35

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Formulierungen um solche Formulierungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung enthalten.
40

Bei weiteren hydrophoben Verbindungen handelt es sich in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung um eine Kombination von mindestens einem natürlichen, bei Raumtemperatur festen oder flüssigen Triglycerid und einem Paraffingemisch.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formulierungen können einen pH-Wert von 7 oder mehr aufweisen. Vorzugsweise weisen sie einen pH-Wert im Bereich von 7 bis maximal 10 auf.

- Bei den erfindungsgemäßen Formulierungen kann es sich vorzugsweise um wässrige Formulierungen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 50 Gew.-% handeln, bezogen auf
10 die gesamte Formulierung.

- Die erfindungsgemäßen Formulierungen weisen eine sehr gute Lagerstabilität auf. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen ausgezeichnet im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzen.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellungsverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren lässt sich im Allgemeinen so durchführen, dass man die Komponenten Carboxylgruppen-freies Polysiloxan, Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan und einen oder mehrerer Emulgatoren
20 sowie gegebenenfalls hydrophobe Verbindung oder hydrophobe Verbindungen miteinander mischt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten ist nicht kritisch. Das kann beispielsweise durch einfaches Verrühren der Komponenten geschehen, beispielsweise mit einem Mixer oder einem Ultra-Thurax-Rührer. In einigen Fällen erfolgt eine weitere Homogenisierung, z.B. mit einem Spalthomogenisator. Besonders
25 lagerstabile erfindungsgemäße Formulierungen erhält man, wenn man eine weitere Homogenisierung durchführt.

- Die Erfindung wird durch Beispiele erläutert.

- 30 1. Herstellung erfindungsgemäßer Formulierungen 1.1 bis 1.4 aus Carboxylgruppen-haltigem Polysiloxan, Carboxylgruppen-freiem Polysiloxan, Emulgator und hydrophoben Stoffen
- 35 In einem Becherglas wurden bei Raumtemperatur die unten aufgeführten Komponenten gemäß Tabelle 1 verrührt.

- Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan „PS 1“: alle R^1 sind CH_3 , A^1 : $-(CH_2)_{10}-$, Z^1 : Einfachbindung, kinematische Viskosität ν im Bereich 500 – 850 mm^2/s , bestimmt bei
40 Raumtemperatur, Molekulargewicht M_n : 10.000 g/mol, im statistischen Mittel 127

Strukturelemente I und 2 bis 3 Strukturelemente II pro Molekül, Strukturelemente II sind statistisch verteilt.

- 5 Carboxylgruppen-freies Polysiloxan „PS 2“: alle R¹ sind CH₃, kinematische Viskosität ν von 350 mm²/s, bestimmt bei Zimmertemperatur, Molekulargewicht M_n : 7.500 g/mol.

- 10 Emulgator: N-Oleylsarcosin als Natriumsalz, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft.

Natives Triglycerid: Lipodermöl, ein Rinderklauenöl.

- 15 Synthetisches Öl: Paraffingatsch 36/38, kommerziell erhältlich bei Shell und bei Total-Fina.

Es wurden die erfindungsgemäßen Formulierungen 1.1. bis 1.4 sowie für Vergleichsexperimente die Formulierungen V 1.5 und V 1.6 hergestellt. Die Zusammensetzung der Formulierungen geht aus Tabelle 1 hervor.

- 20 Zur Qualitätskontrolle von den so erhaltenen Emulsionen 10 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Es entstanden über Nacht lagerstabile Emulsionen.

Tabelle 1

Komponente	1.1	1.2	1.3	1.4	V 1.5	V 1.6
PS 1 [g]	5,0	5,0	5,0	5,0	10,0	-
PS 2 [g]	10,0	5,0	5,0	5,0	-	10,0
N-Oleylsarcosin [g]	12,9	10,0	10,0	17,0	12,9	10,0
Triglycerid [g]	15,3	15,0	10,0	13,0	12,5	17,0
NaOH [g]	1,5	1,3	1,2	2,0	1,5	1,5
Paraffingatsch [g]	15,3	15,0	18,8	8,0	15,3	13,0
Wasser [ml]	45,0	51,3	50,0	50,0	50,0	50,0
pH-Wert	8,5	8,5	8,0	9,0	8,5	8,5

25 Beispiele 2: Behandlung von Leder

Beispiel 2.1 Behandlung von Leder mit den erfindungsgemäßen Formulierungen 1.1

- 30 Es wurde nach der folgenden allgemeinen Rezeptur vorgegangen.

Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben. Bei allen Operationen wurde das Fass etwa 10 mal pro Minute gedreht, wenn nicht anders angegeben.

- 5 In einem drehbaren 50-l-Fass mit Einbauten wurden 2,5 kg Chrom-gegerbtes Rindsleder (wet blue) mit einer Falzstärke von 2,5 mm mit 100 Gew.-% Wasser, 3 Gew.-% Natriumformiat und 1 Gew.-% MgO versetzt. Nach 15 Minuten wurden 0,6 Gew.-% NaHCO_3 zugegeben und bei 35°C über eine Zeitdauer von 150 Minuten entsäuert, so dass sich ein pH-Wert von 4,8 einstellte.

10

Anschließend wurde das Leder mit 3 Gew.-% mit den folgenden charakteristischen Daten versetzt:

30 Gew.-%ige wässrige, mit NaOH teilneutralisierte Polymerlösung; Homopolymer der Methacrylsäure, M_n ca. 10.000; K-Wert nach Fikentscher: 12, Viskosität der 30 Gew.-%

15

Lösung: 65 mPa·s (DIN EN ISO 3219, 23°C), pH-Wert 5,1.

Es wurde 30 Minuten nachgegerbt.

- Im ersten Behandlungsschritt wurde 2 Gew.-% Formulierung 1.1 zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt. Anschließend wurden innerhalb von 10 Minuten 3 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Mimosaextrakt und 2 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil® Black NT, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Außerdem wurden 2 Gew.-% des Harzgerbstoffes Relugan® D, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, 3 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Chestnut® und 3 Gew.-% des Syntans Basyntan SL® zugegeben, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Die Behandlung
- 20 wurde über einen Zeitraum von einer Stunde fortgesetzt.
- 25

Im zweiten Behandlungsschritt wurden weiter 7,5 Gew.-% Formulierung 1.1 zugesetzt und bei einem pH-Wert von 4,7 über 12 Stunden weiter gewalkt.

- 30 Anschließend wurden 100 Gew.-% Wasser mit einer Temperatur von etwa 70°C zugegeben, so dass sich eine Temperatur von 50°C einstellte, und mit Ameisensäure portionsweise über einen Zeitraum von 80 Minuten ein pH-Wert von 3,6 eingestellt.

- 35 Die Flotte wurde abgelassen, das Leder zweimal mit je 200 Gew.-% Wasser mit einer Temperatur von 40°C gewaschen. Anschließend wurde der Top mit 100 Gew.-% Wasser versetzt und bei einer Temperatur von 40°C mit einer Mischung aus 0,2 Gew.-% Leather Black VM und 0,3 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil® Black AS, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, sowie 0,2 Gew.-% Ameisensäure bei einem pH-Wert von 3,6 die Topfärbung durchgeführt. Anschließend wurde die Flotte abgelas-

sen, mit 100 Gew.-% Wasser versetzt und mit 3 Gew.-% Cr(III)-Sulfat bei einem pH-Wert von 3,5 behandelt.

5 Schließlich wurde zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und gerbereiüblich aufgearbeitet. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 3.1.

Die Eigenschaften der erhaltenen Leder gehen aus Tabelle 2 hervor.

Beispiel 2.2

10

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 1.2 statt 1.1 eingesetzt. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 3.2.

15 Beispiel 2.3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 1.3 statt 1.1 eingesetzt. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 3.3.

20

Beispiel 2.4

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 1.4 statt 1.1 eingesetzt. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 3.4.

25

Vergleichsbeispiel V 2.5

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 1.5 statt 1.1 eingesetzt. Man erhielt die Vergleichs-Lederprobe V 3.5.

30

Vergleichsbeispiel V 2.6

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 1.6 statt 1.1 eingesetzt. Man erhielt die Vergleichs-Lederprobe V 3.6.

35

Tabelle 2 Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leder und der in den Vergleichsversuchen erhaltenen Leder

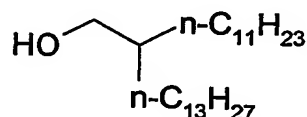
Leder bzw. Vergleichs-Lederprobe	3.1	3.2	3.3	3.4	V 3.5	V 3.6
Maesertest	18.000 26.000	15.000 12.000	15.000 17.000	15.000 18.000	7600 8700	400 700
Statische Wasseraufnahme nach 2 Stunden	18	20	19	22	21	27
Färbung	3	3,5	3,5	5,5	4 (Schatten)	4 (Schatten)

- 5 Die Maesermessungen wurden mit einem Maesertester nach ASTM D 2099 jeweils als Doppelbestimmungen durchgeführt. Die statische Wasseraufnahme wurde bei 15% Stauchung durchgeführt und in Gew.-% angegeben, bezogen auf das fertige Leder. Die Färbung wurde durch optische Inspektion durch ein Probandenteam beurteilt. Die Bewertungen erfolgte mit Noten wie in der Schule: 1 (sehr gut) bis 6 (ungenügend)

4. Herstellung Schwefel-haltiger Emulgatoren

4.1. Herstellung des Schwefel-haltigen Emulgators E 4.1

- 15 In einem 1000-ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit 115 g (0,3 mol) des verzweigten Alkohols der Formel VIII.1



20 vorgelegt und im Ölbad auf 100°C erwärmt. Unter Rühren wurden dann 29,4 g (0,3 mol) Maleinsäureanhydrid eingetragen und die so erhältliche Mischung 5 Stunden bei 100°C gerührt.

- 25 Der so erhältliche Monoester wurde auf 40°C abgekühlt und in 210 ml Wasser eingerührt, durch Zusatz von 17 g (0,21 mol) 50 Gew.-% wässriger NaOH teilneutralisiert und die erhaltene Mischung auf 80°C erwärmt. Danach wurden unter Rühren 28,5 g

Natriumdisulfit zugefügt und die Mischung bei 80°C über einen Zeitraum von 6 Stunden weitergerührt. Anschließend wurde auf 40°C abgekühlt.

4.2. Herstellung des Schwefel-haltigen Emulgators E 4.2

5

Es wurde wie oben stehend vorgegangen, jedoch wurde statt 115 g des verzweigten Alkohols VIII.1. 148,9 g (0,3 Äquivalente, berechnet aus der OH-Zahl) Oxodicköl 135 eingesetzt.

- 10 5. Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung 5.1 unter Verwendung von Carboxylgruppen-haltigem Polysiloxan, Carboxylgruppen-freiem Polysiloxan, Schwefel-haltigem Schwefel-haltigem Emulgator E 4.1. und hydrophoben Stoffen

15 In einem Becherglas wurden bei Zimmertemperatur die unten aufgeführten Komponenten gemäß Tabelle 1 mit einem Mixer verrührt.

20 Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan „PS 1“: alle $R^1 = CH_3$, $A^1: -(CH_2)_{10}-$, Z^1 : Einfachbindung, kinematische Viskosität ν im Bereich 500 – 850 mm²/s, bestimmt bei Zimmertemperatur, Molekulargewicht M_n : 10.000 g/mol, im statistischen Mittel 127 Strukturelemente I und 2 bis 3 Strukturelemente II pro Molekül, Strukturelemente II statistisch verteilt.

25 Carboxylgruppen-freies Polysiloxan „PS 2“: alle $R^1 = CH_3$, kinematische Viskosität ν von 350 mm²/s, bestimmt bei Zimmertemperatur, Molekulargewicht M_n : 7.500 g/mol.

25

Emulgator E 4.1.

Natives Triglycerid: Lipodermöl, ein Rinderklauenöl.

- 30 Synthetisches Öl: Paraffingatsch 36/38, kommerziell erhältlich bei Shell und bei Total-Fina.

35 Anschließend wurde die so erhältliche Mischung mit Hilfe eines Spalthomogenisators SHL 105 der Fa. Brau und Luebbe homogenisiert, wobei ein Druck von 150 bar und eine Temperatur von 50°C gewählt wurde.

Es wurde die erfindungsgemäße Formulierung 5.1 erhalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen 5.2 und 5.3 und der Vergleichsformulierungen V 5.4 bis V 5.5 wurde analog vorgegangen, jedoch wurden je-

weils Zusammensetzungen gemäß Tabelle 3 gewählt. Die Zusammensetzung der Formulierungen geht aus Tabelle 3 hervor.

- 5 Zur Qualitätskontrolle von den so erhaltenen Emulsionen jeweils 10 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Es entstanden Emulsionen, die über Nacht lagerstabil waren.

Tabelle 3

Formulierung	5.1	5.2	5.3	V 5.4	V 5.5
PS 1 [g]	1,0	2,0	0,5	-	4,0
PS 2 [g]	3,0	2,0	3,5	4,0	-
Schwefel-haltiger Emulgator E 4.1 [g]	25	25	25	25	25
Oxoöl 135 [g]	17	17	17	17	17
Weißöl [g]	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Vollentsalztes Wasser [ml]	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5
pH-Wert	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5

10

Für Beispiel 5.6 wurde Beispiel 5.1 wiederholt, jedoch mit 25 g Schwefel-haltigem Emulgator E 4.2 statt E 4.1.

Beispiele 6: Behandlung von Leder

15

Beispiel 6.1 Behandlung von Leder mit erfindungsgemäßer Formulierung 5.1

Es wurde nach der folgenden allgemeinen Rezeptur vorgegangen.

- 20 Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben. Bei allen Operationen wurde das Fass etwa 10 mal pro Minute gedreht, wenn nicht anders angegeben.

- 25 In einem drehbaren 50-l-Fass mit Einbauten wurden 2,5 kg Chrom-gegerbtes Rindsleder (wet blue) mit einer Falzstärke von 2,5 mm mit 100 Gew.-% Wasser, 3 Gew.-% Natriumformiat und 1 Gew.-% MgO versetzt. Nach 15 Minuten wurden 0,6 Gew.-% NaHCO₃ zugegeben und bei 35°C über eine Zeitdauer von 150 Minuten entsäuert, so dass sich ein pH-Wert von 4,8 einstellte.

- 30 Anschließend wurde das Leder mit 3 Gew.-% Polymerisat mit den folgenden charakteristischen Daten versetzt:

30 Gew.-%ige wässrige, mit NaOH teilneutralisierte Polymerlösung; Homopolymer der Methacrylsäure, M_n ca. 10.000; K-Wert nach Fikentscher: 12, Viskosität der 30 Gew.-% Lösung: 65 mPa·s (DIN EN ISO 3219, 23°C), pH-Wert 5,1.

5 Es wurde 30 Minuten nachgegerbt.

Im ersten Behandlungsschritt wurde 10 Gew.-% Formulierung 5.1 zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt. Anschließend wurden innerhalb von 10 Minuten 3 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Mimosaextrakt und 2 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil®
10 Black NT, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Außerdem wurden 2 Gew.-% des Harzgerbstoffes Relugan® D, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, 3 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Chestnut® und 3 Gew.-% des Sulfongerbstoffs aus EP-B 0 459 168, Beispiel K1 zugegeben. Die Behandlung wurde über einen Zeitraum von einer Stunde fortgesetzt.

15 Im zweiten Behandlungsschritt wurden weitere 7,5 Gew.-% Formulierung 5.1 zugesetzt und bei einem pH-Wert von 4,7 über 12 Stunden weiter gewalkt.

Anschließend wurden 100 Gew.-% Wasser mit einer Temperatur von etwa 70°C zugegeben, so dass sich eine Temperatur von 50°C einstellte, und mit Ameisensäure portionsweise über einen Zeitraum von 80 Minuten ein pH-Wert von 3,6 eingestellt.

Die Flotte wurde abgelassen, das Leder zweimal mit je 200 Gew.-% Wasser mit einer Temperatur von 40°C gewaschen. Anschließend wurde der Top mit 100 Gew.-% Wasser versetzt und bei einer Temperatur von 40°C mit einer Mischung aus 0,2 Gew.-%
25 Leather Black VM und 0,3 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil® Black AS, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, sowie 0,2 Gew.-% Ameisensäure bei einem pH-Wert von 3,6 die Topfärbung durchgeführt. Anschließend wurde die Flotte abgelassen, mit 100 Gew.-% Wasser versetzt und mit 3 Gew.-% Cr(III)-Sulfat bei einem
30 pH-Wert von 3,5 behandelt.

Schließlich wurde zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und gerbereiüblich aufgearbeitet. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 6.1.

35 Die Eigenschaften der erhaltenen Leder gehen aus Tabelle 4 hervor.

Beispiele 6.2, 6.5 und Vergleichsbeispiele V 6.3 bis V 6.4

Beispiel 6.1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 5.2 bis 5.3, V 5.4 bzw. V 5.5 statt 5.1 eingesetzt. Man er-
40

hielt das erfindungsgemäße Leder 6.2 bis 6.3 bzw. die Vergleichs-Lederproben V 6.4 bzw. V 6.5.

5 Tabelle 4 Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leder und der in den Vergleichsver-
suchen erhaltenen Vergleichs-Lederproben

Leder bzw. Vergleichs-Lederprobe	6.1	6.2	6.3	V6.4	V6.5
Eingesetzte Formulierung	5.1	5.2	5.3	V5.4	V5.5
Bally-Penetrometer Wasserdurchtritt nach [min]	120	130	60	40	110
Statische Wasseraufnahme nach 6 Stunden [Gew.-%]	29 32	28 29	30 32	34 39	30 28
Färbung	3	3,5	3	4	5

Die Maesermessungen und die Wasseraufnahme wurden wie oben stehend durchge-
führt.

Patentansprüche

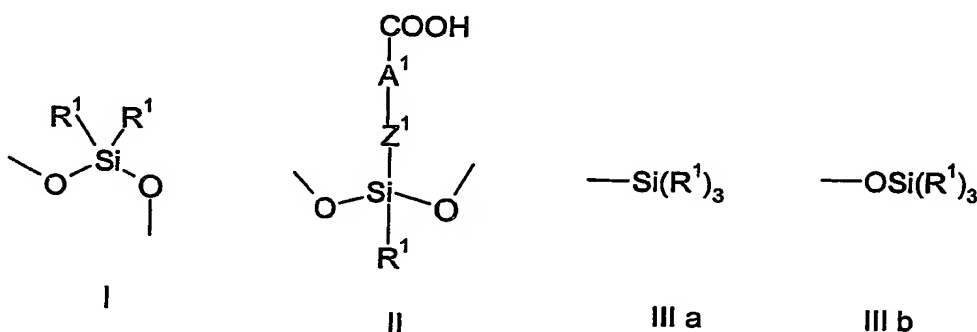
1. Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, dass man Leder oder Pelzfelle vor, während oder nach der Nachgerbung mit einer oder mehreren Formulierungen behandelt, enthaltend 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend

10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,

90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,

und 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Emulgators.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche Polysiloxane handelt, die Strukturelemente der Formeln I, II und optional III a und III b



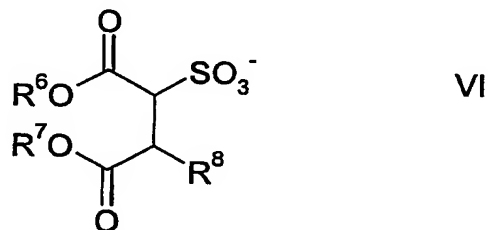
enthalten, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - C_4 -Alkyl-amino, Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, oder Z^1 - A^1 -COOH;

A^1 gleich oder verschieden und lineares oder verzweigtes C_5 - C_{25} -Alkyl, Z^1 eine direkte Bindung, Sauerstoff oder eine Amino-, Carbonyl-, Amido- oder Estergruppe bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung enthält.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Emulgator um eine N-acylierte Aminosäure handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Emulgator um einen Schwefel-haltigen Emulgator handelt
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Schwefel-haltigen Emulgator um eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VI handelt.



wobei die Variablen wie folgt definiert sind

- 15 R^6, R^7 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl und C_6 - C_{14} -Aryl
- 20 R^8 C_1 - C_4 -Alkyl oder Wasserstoff.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der weiteren hydrophoben Verbindung um eine Kombination von mindestens einem natürlichen bei Zimmertemperatur festen oder flüssigen Triglycerid und einem Paraffingemisch handelt.
- 25 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung bei pH-Werten im Bereich von 4 bis 9 durchführt.
- 30 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 65°C durchführt.
10. Leder, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verwendung von Leder nach Anspruch 10 zur Herstellung von Bekleidungs-
stücken, Möbeln oder Autoteilen.
12. Pelzfelle, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
13. Formulierungen, enthaltend
- 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend
- 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,
- 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,
- 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Emulgators.
14. Formulierungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche Polysiloxane handelt, welche die Strukturelemente der Formeln I, II und optional III a und III b enthalten.
15. Formulierungen nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung enthalten.
16. Formulierungen nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei weiteren hydrophoben Verbindungen um eine Kombination von mindestens einem natürlichen, bei Raumtemperatur festen oder flüssigen Triglycerid und einem Paraffingemisch handelt.
17. Verfahren zur Herstellung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 13 bis 16 durch Mischen der Komponenten Carboxylgruppen-freies Polysiloxan, Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan und einem oder mehrerer Emulgatoren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/000706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C14C9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 46 916 C (BASF AG) 23 April 1998 (1998-04-23) page 1, line 3 -page 3, line 29 page 12, line 3 -page 15, line 65; example 5; table I	1-17
A	EP 1 087 021 A (TRUMPLER GMBH & CO) 28 March 2001 (2001-03-28) cited in the application page 3, column 3, line 54 -column 4, line 57 examples A1,B1	1-17
A	WO 98/04748 A (BIRKHOFFER HERMANN ;BASF AG (DE); BRETH MANFRED (DE); DANISCH PETER) 5 February 1998 (1998-02-05) cited in the application examples 1,2	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2004

Date of mailing of the international search report

02/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/000706

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19646916	C	23-04-1998	DE 19646916 C1	23-04-1998
			DE 59706572 D1	11-04-2002
			WO 9821369 A1	22-05-1998
			EP 0938590 A1	01-09-1999
			ES 2174322 T3	01-11-2002
			US 6110230 A	29-08-2000
EP 1087021	A	28-03-2001	EP 1087021 A1	28-03-2001
			AT 246732 T	15-08-2003
			DE 59906530 D1	11-09-2003
WO 9804748	A	05-02-1998	DE 19629986 A1	29-01-1998
			WO 9804748 A1	05-02-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000706

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C14C9/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 46 916 C (BASF AG) 23. April 1998 (1998-04-23) Seite 1, Zeile 3 -Seite 3, Zeile 29 Seite 12, Zeile 3 -Seite 15, Zeile 65; Beispiel 5; Tabelle I	1-17
A	EP 1 087 021 A (TRUMPLER GMBH & CO) 28. März 2001 (2001-03-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Spalte 3, Zeile 54 -Spalte 4, Zeile 57 Beispiele A1,B1	1-17
A	WO 98/04748 A (BIRKHOFFER HERMANN ;BASF AG (DE); BRETH MANFRED (DE); DANISCH PETER) 5. Februar 1998 (1998-02-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2	1-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18. Mai 2004

02/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000706

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19646916 C	23-04-1998	DE 19646916 C1	23-04-1998
		DE 59706572 D1	11-04-2002
		WO 9821369 A1	22-05-1998
		EP 0938590 A1	01-09-1999
		ES 2174322 T3	01-11-2002
		US 6110230 A	29-08-2000
EP 1087021 A	28-03-2001	EP 1087021 A1	28-03-2001
		AT 246732 T	15-08-2003
		DE 59906530 D1	11-09-2003
WO 9804748 A	05-02-1998	DE 19629986 A1	29-01-1998
		WO 9804748 A1	05-02-1998